

JP2019801

Biblio



REFLECTION REDUCING AGENT

Patent Number: JP2019801
Publication date: 1990-01-23
Inventor(s): NAKAMURA HIDE; others:
Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: JP2019801
Application: JP19880168936 19880708
Priority Number(s):
IPC Classification: G02B1/10; C03C17/32
EC Classification:
Equivalents: JP2748413B2

Abstract

PURPOSE: To obtain a reflection reducing agent capable of reducing a reflectance of a surface of a base body and holding its performance for over a long time with high durability by constituting the agent of a polymer having a fluorine-contg. aliphatic cyclic structure.
CONSTITUTION: A polymer having a fluorine-contg. aliphatic cyclic structure is used as a reflection reducing agent. Examples for such polymers are listed from a wide range including conventionally known or widely known polymers, but fluorine-contg. polymers having such ring structure in the principal chain are preferred. Thus, a coated film having low reflectance can be formed on the surface of transparent molded bodies, and the reflectance of the transparent molded bodies can be reduced remarkably.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-19801

⑬ Int. Cl.⁵

G 02 B	1/10
C 03 C	17/32
// B 32 B	7/02
C 08 F	14/18 16/24

識別記号

A	103
A	MKS
MKZ	

府内整理番号

8106-2H	6804-4F
8017-4G	7602-4J
	8830-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)1月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 低反射加工剤

⑯ 特願 昭63-168936

⑰ 出願 昭63(1988)7月8日

⑱ 発明者 中村秀 東京都世田谷区豪徳寺1-33-31

⑲ 発明者 杉山徳英 神奈川県横浜市旭区鶴ヶ峰1319-1

⑳ 発明者 金子勇 神奈川県大和市林間2-15-10

㉑ 出願人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

㉒ 代理人 弁理士 内田明 外3名

明細書

1. 発明の名称

低反射加工剤

2. 特許請求の範囲

1. 透明な基材の表面に処理する低反射加工剤が含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーからなることを特徴とする低反射加工剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、ガラスまたは透明なプラスチックなどの基材の表面に処理することによって、該基材の表面反射を低下し、視認性の向上及び可視光線エネルギーの有効活用化に有用な低反射加工剤に関するものである。

【従来の技術】

建築物や車両の窓、ドア、ショーウィンド、ショーケース、光学レンズ、眼鏡レンズ、サングラスなどはガラスあるいは透明プラスチックなどの透明材料の使用が不可欠である。

しかしながら、かかる透明材料の表面は太陽光、照明光の反射によるギラツキや眩しさ、あるいは周囲の景観が映ることにより、材料に特有な透明性や透視性が損なわれるという欠点がある。また、太陽光の利用などにおいて、例えば太陽熱温水器は集熱効果を向上せしめるために集熱部に用いる透明材料の反射損失を除去、または低減化させ、大量のエネルギーを通過させることが必要である。

従来から、ガラスや透明プラスチックなどの透明基材の表面の反射防止は光学部品を中心に開発が進められてきている。例えば、ガラス表面の可視光の反射防止には MgF_2 、水晶石などからなる単層膜が、また赤外用には SiO_2 、 CeO_2 、 ZnS などからなる単層膜、 SiO_2-MgF_2 、三硫化ヒ素ガラス- W_2O_3 、水晶石などからなる複層膜が、更に紫外用には SiO_2-LiF などからなる単層膜が反射防止膜として真空蒸着法あるいはスパッタリング法によって形成され、光学レンズ、メガネレンズ、フィルターなどに実用化さ

れている。最近は、それら反射防止膜の形成方法は板ガラスにおいて熱線反射ガラスにも応用されている。

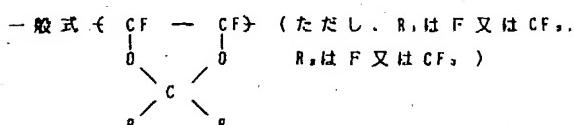
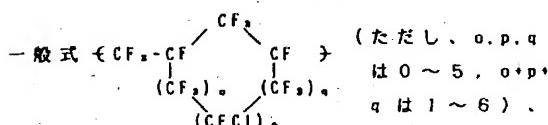
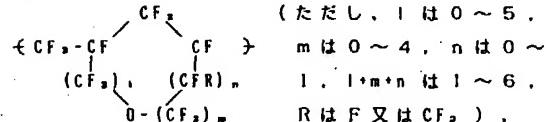
一方、ガラスや透明プラスチックなどの透明基体の表面に、高分子物質からなる低反射処理剤を塗布、吹付け、あるいは処理剤中に浸漬することにより低反射性の塗膜を形成するための低反射処理剤あるいは処理方法が提案されている。

しかしながら、前記の真空蒸着法あるいはスパッタリング法は装置の機構上及びコスト面から適応物品は比較的小型の精密光学部品に限定され、また連続的生産には適してはいない。低反射処理剤の塗膜を塗布、吹付け、あるいは浸漬などの方法によって形成する方法においては透明基材と低反射処理剤との接着力が弱く、形成された低反射処理剤の耐久性に問題があり、例えば、形成された低反射膜は汚染され易く、汚染に対する洗浄作業などによって損傷を受け、容易に剥離するなど硬度や耐久性に欠点

るポリマーからなることを特徴とする低反射加工剤を新規に提供するものである。

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーとしては、従来より公知乃至周知のものを含めて広範囲にわたって例示され得る。而して、本発明においては、主鎖に上記特定の環構造を有する含フッ素ポリマーが好適に採用される。

例えば一般式



の如き環構造を有するものが挙げられる。これ

がある。

[発明が解決しようとする課題]

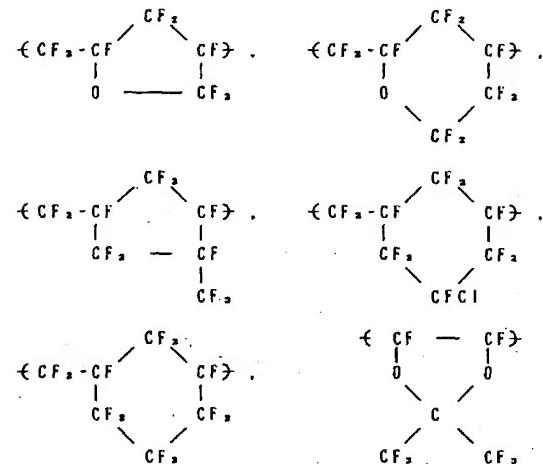
本発明の目的は、上述した従来技術が有していた問題点の認識に基づいて、ガラスや透明プラスチックなどの透明基体の透明性、透視性を損なうことなく、該基体の表面上に塗布、吹付け、あるいは浸漬などの既知の方法によって該基体の表面を低反射性とし、且つその性能が長期にわたって持続し得る耐久性の良好な低反射加工剤を提供することを目的とするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明者は、前述の目的のもとに鋭意検討を重ねた結果、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーが高い透明性および低屈折率を有し、且つ基材表面への塗膜形成性に優れた低反射加工剤として有用であることを新規に見出すに至った。

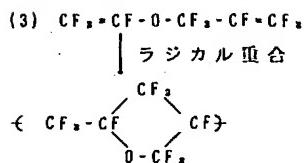
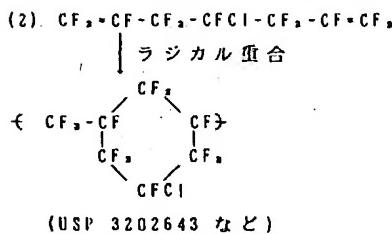
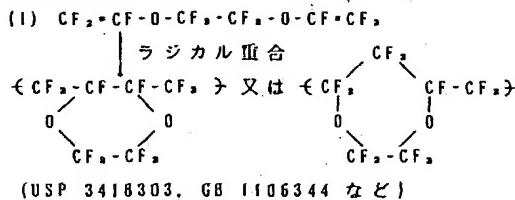
かくして本発明は、上記知見に基いて完成されたものであり、含フッ素脂肪族環構造を有す

らの内、次の如き環構造を有するポリマーが代表的である。ただし、本発明の内容はこれらのみに限定されるものではない。

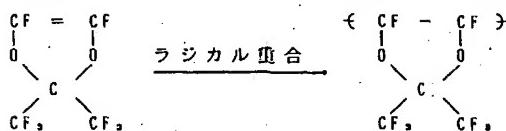


これら重合体の製造法を示すと、次の2通りである。ただし、これら製造法に限定されるものではない。

1. 烷化重合によるもの

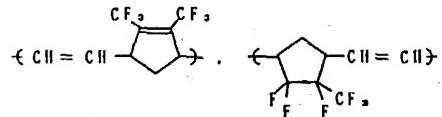


2. 環状モノマーを使用するもの (USP 3978030)



は、まず第一に、重合性の異なる炭素-炭素多重結合を二つ有することが望ましい。通常は炭素-炭素二重結合が採用され、種類あるいは構造などの異なる二つの多重結合が採用される。例えば、左右対称構造でない二つの多重結合を有する含フッ素単量体、ビニル基とアリル基、ビニルエーテル基とビニル基、含フッ素多重結合と炭化水素多重結合、バーフルオロ多重結合と部分フッ素化多重結合の如きが挙げられる。第二に、これら二つの炭素-炭素多重結合を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2~7であることが望ましい。連結鎖の直鎖部分の原子数が0~1個の場合には環化重合が生起し難く、また8個以上の場合にも同様である。通常好ましくは、この原子数が2~5個の場合である。また、連結鎖は直鎖状に限られず、側鎖構造あるいは環構造を有していても良く、さらに構成原子は炭素原子に限られず、O, S, Nの如きヘテロ原子を含んでいても良い。第三に、フッ素含有率が10重量%以上のものが望まし

上記では、バーフルオロ脂肪族環構造を有するポリマーを例示したが、本発明においては、上記例示のフッ素原子の一部が他の水素原子や有機基で置換されたもの、あるいはメタセシス重合で得られる



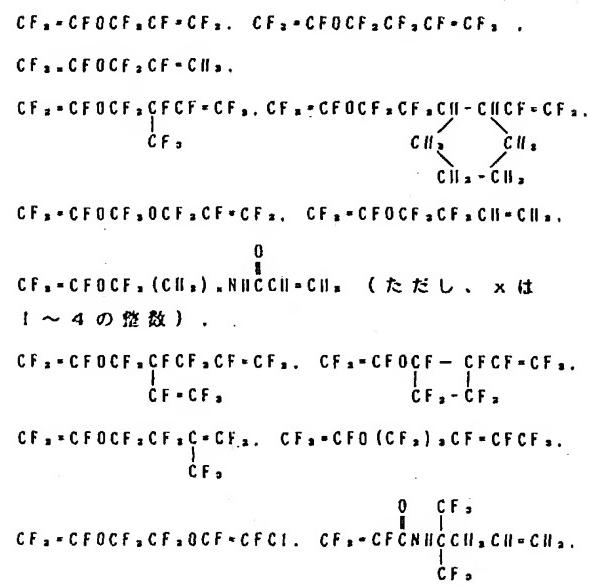
の如き現構造を有するものなども挙げられる。

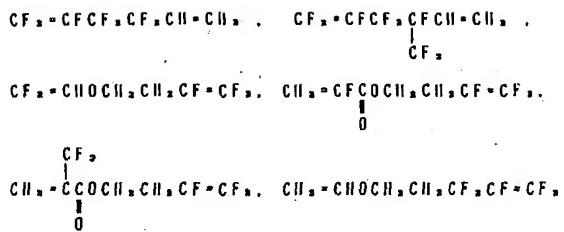
而して、本発明における特定の環構造を有するポリマーは、上記の如き環化重合により円滑有利に得られるが、特に、分子内に重合性の異なる二つの重合性基を有し且つこれら二つの重合性基を連結する連結鎖の直鎖部分の原子数が2～7個であるモノマーを用いることにより、超高压条件や大希釈条件を採用しなくとも、ダル化の副生を抑えて円滑有利に環化重合を進行せしめ得るものである。

上記の如き環化重合に好適なモノマーとして

い。 フッ素含有率が余りに少ない場合には、
フッ素原子の有する特異性が發揮され難くな
る。 当然のことであるが、バーフルオロ单體
が好適に採用される。

上記の特定の合フッ素単量体の具体例としては、





などが例示され得る。本発明においては、 $\text{CF}_3=\text{CFO}$ -なるビニルエーテル基を一つ有するものが重合反応性、環化重合性、ゲル化抑制などの点で好ましく採用され、特にパーカルオロアリルビニルエーテル ($\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2, \text{CF}_2=\text{CF}_3$) 及びパーカルオロブテニルビニルエーテル ($\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2, \text{CF}_2, \text{CF}=\text{CF}_3$) が好適な例として挙げられる。

上記の如き単量体成分は単独で又は二種以上で使用され得ると共に、さらにはこれらの成分の本質を損なわない程度に他の共重合成分と併用して共重合しても何ら差し支えがないし、必要ならば何らかの方法でポリマーを架橋しても

良い。

共重合せしめる他の単量体としては、ラジカル重合性を有するモノマーであれば、特に限定されずに含フッ素系、炭化水素系その他が広範囲にわたって例示され得る。当然のことであるが、これら他の単量体は一種単独で前記特定の環構造を導入し得るモノマーとラジカル共重合せしめても良く、あるいは適宜の2種類以上を併用して上記共重合反応を行なわせても良い。本発明においては、通常は他の単量体としてフルオロオレフィン、フルオロビニルエーテルなどの含フッ素系モノマーを選定するのが望ましい。例えば、テトラフルオロエチレン、パーカルオロメチルビニルエーテル、パーカルオロブロピルビニルエーテル、あるいはカルボン酸基やスルホン酸基の如き官能基を含有するパーカルオロビニルエーテルなどは好適な具体例であり、弗化ビニリデン、弗化ビニル、クロロトリフルオロエチレンなども例示され得る。

・共重合体組成としては、本発明で目的とする

特定含フッ素脂肪族環構造の特性を生かすために、環状構造の組成が20%以上であることが好ましく、更に好ましくは40%以上であることが望ましいが、低反射加工剤としては形成される塗膜の屈折率と接着性との関係において適宜選択される。

本発明における特定の環構造を有するポリマーは、フッ素系溶剤などに可溶なため、透明基材への処理形態として溶液を用いることができる。

用いられる溶媒としては、上記ポリマーを溶解するものであれば限はないが、パーカルオロベンゼン、“アフルード”（商品名：旭硝子社製のフッ素系溶剤）、“フロリナート”（商品名：3M社製のパーカルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)を含んだ液体）、トリクロロトリフルオロエタン等が好適である。当然のことであるが、適宜の2種類以上を併用して溶媒として用いることができる。特に混合溶媒の場合、炭化水素系、塩化炭化水素、弗塩化炭化水

素、アルコール、その他の有機溶媒も併用できる。溶液濃度は0.01wt%～50wt%で、好ましくは0.1wt%～20wt%である。

透明基材への処理方法は特に限定されることなく、通常のはけ塗り、ロール塗り、吹付け、浸漬法及びスピニキャスト法などのよって塗布される。

本発明の低反射加工剤はガラスや透明プラスチックなどの透明基材上に直接処理することによって実用に耐える接着性を有する被膜が得られるが、透明基材の種類によっては接着性は劣ったり、あるいは更に接着を強固なものとするために透明基材上にあらかじめシランカップリング剤等のプライマーによって形成された塗膜上へ処理することもできる。また、接着性基を有する単量体を共重合させて接着性を更に高めることも可能である。

本発明の低反射加工剤を用いて透明基材の表面に反射防止膜を形成させるにおいて、基材上に低屈折率の含フッ素ポリマー塗膜の單一層を

形成させても十分な反射防止効果は得られるが、更に、含フッ素ポリマーよりも高屈折率な塗膜を基材と含フッ素ポリマー層との間に設けて多層化し、反射防止性能を高めることも可能である。

本発明の低反射加工剤によって形成された被膜はそれ自身が実用的な強度を有するが非常に薄い膜や耐擦傷性等が必要とされる場合には、架橋反応により硬化せしめることができる。

本発明の低反射加工剤に用いられる含フッ素ポリマーの架橋方法としては、通常行なわれている方法などを適宜用いることができる。例えば、架橋部位をもつ单量体を共重合させて架橋せしめたり、架橋剤を添加して架橋せしめたり、あるいは放射線などを用いて架橋せしめることができる。

本発明の低反射加工剤はガラスはもとより透明プラスチック、例えばポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリジエチレンクリコールビスアリルカーボ

ネート、ポリスチレン、不飽和ポリエステルなどに好適に使用され、処理物品の用途は特に限定されることなく、建築物の窓、ドア、ショーウィンド、ショーケース、車輌の窓・風防、光学レンズ、メガネレンズ、安全メガネ、フィルター、テレビジョン・ディスプレー前面防眩、時計ガラス、太陽光集光部材、その他のガラスあるいは透明プラスチック製品に用いることができる。

[作用]

本発明において、含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーは、結晶性が小さいか又は殆ど結晶性がないために、フッ素樹脂であるにもかかわらず高い透明性を示し且つ高い光線透過率を示すものであり、また含フッ素ポリマーであるが故に、通常の炭化水素系の樹脂よりも低屈折率で耐湿性、耐候性、耐薬品性にも優れているものと考えられる。ただし、かかる説明は本発明の理解の助けとするものであり、本発明を何ら限定するものでないことは勿論である。

[実施例]

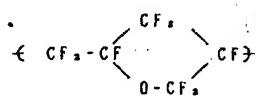
次に、本発明の実施例について更に具体的に説明するが、この説明が本発明を限定するものでないことは勿論である。

合成例1

バーフルオロアリルビニルエーテルの35g、トリクロロトリフルオロエタン（以下、R-113と略記する）の5g、イオン交換水の150g、及び重合開始剤として $(C_2F_5CO)_2$ の35mgを、内容積200mlの耐圧ガラス製オートクレーブに入れ、系内を3回窒素で置換した後、26°Cで23時間懸濁重合を行った。その結果、重合体を28g得た。

この重合体の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、モノマーにあった二重結合に起因する $1660\text{cm}^{-1}, 1840\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収はなかった。また、この重合体をバーフルオロベンゼンに溶解し ^{19}F のNMRスペクトルを測定したところ、以下の繰り返し構造を示すスペクトルが得ら

れた。



この重合体の固有粘度 [η] は、“フロリナート” FC-75（商品名：3M社製のバーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を主成分とした液体、以下、FC-75と略記する）中30°Cで0.530であった。重合体のガラス転移点は69°Cであり、室温ではタフで透明なガラス状の重合体である。また10%熱分解温度は462°Cであり、さらにこの重合体は無色透明であり、屈折率は1.34と低く、光線透過率は95%と高かった。

合成例2

1,1,2,4,4,5,5-ヘプタフルオロ-3-オキサ-1,6-ヘプタジエンの20g及びR-113の40gを窒素置換した三口フラスコに入れ、重合開始剤として $(C_2F_5CO)_2$ の20mgを加え、さらな系内を窒素置換した後に、18°Cで10時間重合

した。その結果、重合体を 10g 得た。この重合体は R-113 に溶解するポリマーであり、メタキシレンヘキサフルオライド中 30°C での固有粘度 [η] は 0.96 であった。¹⁹F NMR 及び ¹H NMR により、主鎖に環状構造を有する重合体であることを確認した。

また、この重合体は無色透明であり、屈折率は 1.36 と低く、光線透過率は 93% と高かった。

実施例 1

合成例 1 で得られた含フッ素ポリマーを " フロリナート " FC-75 に溶解し、1 wt% の溶液を調整し、低反射加工剤とした。10cm × 10cm (厚さ 2mm) のガラス板 (ソーダライムガラス) およびポリジエチレングリコールビスアリルカーボネート板 (以下、カーボネート板と称する) を低反射加工剤中に浸漬し、20cm/min の速度で引き上げた後、60°C の温度で 1 晩乾燥して塗膜を形成した。形成された膜の厚さはいずれも 0.095μ であった。これらの板の全光透過率を旭光学社製 MODEL304 にて測定し、また塗膜の平均

ノール分散コロイド状アンチモン 15.7 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル社製 EP 828) 0.6 部、アルミニウムアセチルアセトネート 0.1 部、シリコーン系界面活性剤 0.4 部を添加し 3 日間熟成したのち濾過してコーティング組成物を得た。

このコーティング組成物中に実施例 1 と同様のガラス板およびカーボネート板をそれぞれ浸漬し、9cm/min の速度で引き上げ、100 °C にて 10 分間焼成した。更にこのうえに実施例 1 と同様な方法で低反射加工剤の塗膜を形成させて、全光透過率および平均反射率を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

	全光透過率 (%)	反射率 (%)
ガラス板	98.8	0.59
カーボネート板	99.0	0.52

反射率を日立製作所製自記分光光度計正反射光測定付属装置 323 型を使用し波長 400~700nm の入射角 5° において測定したところ、表 1 の様であった。

表 1

	全光透過率 (%)	反射率 (%)
ガラス板	98.4	0.80
カーボネート板	98.2	0.92

実施例 2

3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン 5.0 部、メチルトリメトキシシラン 4.8 部、エチルトリエトキシシラン 1.1 部およびシアセトンアルコール 283.2 部とを混合し均一な溶液を得たのち、氷冷下 (5 °C) の温度に維持した。次いでこの溶液に 1% 塩酸水溶液 3.4 部を徐々に滴下し、滴下終了後、室温に戻し 1 昼夜放置、然成した。さらに得られた溶液に、メタ

実施例 3

3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン 5.0 部、メチルトリメトキシシラン 2.4 部、およびシアセトンアルコール 561.4 部とを混合し均一な溶液を得たのち、氷冷下 (5 °C) の温度に維持した。次いでこの溶液に 1% 塩酸水溶液 2.1 部を徐々に滴下し、滴下終了後、室温に戻し 1 昼夜放置、然成した。さらに得られた溶液に、メタノール分散コロイド状アンチモン 47.2 部、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (油化シェル社製 EP 828) 0.5 部、アルミニウムアセチルアセトネート 0.2 部、シリコーン系界面活性剤 0.4 部を添加し 3 日間熟成したのち濾過してコーティング組成物を得た。

このコーティング組成物中に実施例 1 と同様のガラス板およびカーボネート板をそれぞれ浸漬し、9cm/min の速度で引き上げ、100 °C にて 10 分間焼成した。更にこのうえに実施例 1 と同様な方法で低反射加工剤の塗膜を形成させて、全光透過率および平均反射率を測定した。結果

を表3に示す。

表 3

	全光透過率 (%)	反射率 (%)
ガラス板	99.3	0.34
カーボネート板	99.4	0.31

[発明の効果]

本発明は含フッ素脂肪族環構造を有するポリマーを低反射加工剤として採用することにより、透明成形体表面に低屈折率の被膜を形成させることができ、透明成形体の光反射率を著しく減少させることが可能である。

代理人（弁理士）内田 明
 代理人（弁理士）萩原 亮一
 代理人（弁理士）安西 鶴夫
 代理人（弁理士）平石 利子